

⑫ 公開特許公報(A) 平4-159315

⑪ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月2日

C 08 F 299/04

MRT

7142-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑭ 発明の名称 耐熱性熱硬化性樹脂組成物

⑮ 特 願 平2-283647

⑯ 出 願 平2(1990)10月22日

⑰ 発 明 者 内 田 博 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所内

⑱ 発 明 者 葭 田 真 晴 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和電工株式会社川崎樹脂研究所内

⑲ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

⑳ 代 理 人 弁理士 志賀 正武 外2名

明 細 書

誘導された有機残基を表す。x、y は2以上の正の整数。]

1. 発明の名称

耐熱性熱硬化性樹脂組成物

および

(b) 多官能マレイミド類 3~60重量%

2. 特許請求の範囲

からなる耐熱性熱硬化性樹脂組成物。

(1) (a) 下記 (I) および/または (II) で表されるアリル系オリゴマー

(2) ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレートモノマー、ジアリルアジペート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテートモノマー、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、エンディック酸ジアリルからなる群の中から選ばれた一種以上の成分を45重量%以下含むことを特徴とする請求項1記載の耐熱性熱硬化性樹脂組成物。

20~97重量%

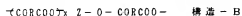
(I) 次の構造を持つオリゴマー



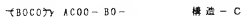
(II) 末端にアリルエステル基がついていて、以下の繰り返し単位を有する重合性オリゴマー



構造-A



構造-B



構造-C

[ただし、Rは二価の飽和カルボン酸から誘導された有機残基、Bは二価の飽和アルコールから誘導された有機残基、Aは三価以上の多価飽和カルボン酸から誘導された有機残基、Zは三価以上の多価飽和アルコールから

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

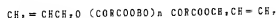
本発明は耐熱性に優れたアリルエステル系熱硬化性樹脂組成物に関するものである。

[従来技術と発明が解決しようとする課題]

従来よりジアリルオルソフタレート、ジアリルイソフタレート、及びジアリルテレフタレートから誘導されたプレポリマーを主体としたジアリル系樹脂は、高温高湿時に電気的性質の保持力に優れていることから、高信頼性を要求される電気・電子の用途に重用され多年の実績を積んでいる。上記ジアリルフタレート系樹脂はまた優れた寸法安定性、耐熱性、耐湿耐水性、その他の特性も有しているが、近年の電気製品の小型精密化にともない、現在の優れた性能を保持したまま、さらに耐熱性の向上を望む声が強まっている。

この要求に対し、樹脂の変性やブレンド等、数多くの努力がなされて来たが十分に満足 of いく結果が得られていない。

また、末端にアリルエステル基を有し、内部が多価飽和カルボン酸と多価飽和アルコールから誘導された次の構造を持つアリルエステルも知られている。



この場合特に対称性の優れたテレフタル酸を多

価飽和カルボン酸として用いると、非常に優れた物性を持つ硬化物を与える。しかし、これらのアリルエステルの中には、ジアリルフタレート(DAP)樹脂より耐熱性が高いものも有るが、ガラス転移温度は通常250℃以下で、十分な耐熱性を有するとはいえない。

本発明の目的はかかる問題点を解決し、従来のジアリルフタレート樹脂の優れた特徴を保持したまま、耐熱性に優れたアリル系熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。

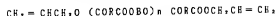
[課題を解決するための手段]

本発明者らは上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、末端にアリルエステル基を有し、内部が多価飽和カルボン酸と多価飽和アルコールから誘導されたアリルエステルと、多官能マレイミド類と、必要に応じてジアリルエステルのモノマーとを組み合わせた組成物が、上記要求を満足する組成物であることを見出し、本発明に到達した。

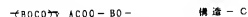
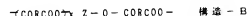
ここで用いるアリルエステルは、下記(Ⅰ)・

(Ⅱ)に挙げられたものである。

(Ⅰ) 次の構造を持つオリゴマー



(Ⅱ) 末端にアリルエステル基を有し、以下の繰り返し単位を有するオリゴマー



ただし、Rは二価の飽和カルボン酸から誘導された有機残基、Bは二価の飽和アルコールから誘導された有機残基、Aは三価以上の多価飽和カルボン酸から誘導された有機残基、Zは三価以上の多価飽和アルコールから誘導された有機残基を表す。x、yは2以上の正の整数。

ここで、**(B)**を与えるような二価の飽和カルボン酸としては、藤酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、β-メチルアジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、I、

2-または1,3-または1,4-ヘキサシジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジフェニル-p,p'-ジカルボン酸、ジフェニル-m,m'-ジカルボン酸、1,4-または1,5-または2,6-または2,7-ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルメタン-p,p'-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-m,m'-ジカルボン酸、ベンゾフェノン-4,4'-ジカルボン酸、p-フェニレンジ酢酸、p-カルボキシフェニル酢酸、メチルテレフタル酸、チトラクロルフタル酸等が挙げられる。この中でもテレフタル酸や2,6-ナフタレンジカルボン酸のような対称性の高い二価の飽和カルボン酸が特に優れた物性を与える。

(B)を与えるような二価の飽和アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ヘプタメチレングリコール、オ

クタメチレングリコール、ノナメチレングリコール、デカメチレングリコール、ウンデカメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、トリデカメチレングリコール、エイコサメチレングリコール、水素化ビスフェノール-A、1,4-シクロヘキサジメタノール、2-エチル-2,5-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、ステレングリコール等の炭素だけからなる飽和グリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ビスフェノール-Aのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノール-Aのプロピレンオキサイド付加物等のエーテル基を含んだ2価の飽和アルコールやジプロメオネンチレングリコール等の臭素を含んだグリコール等を挙げることができる。この中でも、エチレングリコールやネオペンチレングリコール、1,4-ブタンジオール等のテレフタル酸や

より好ましくは50重量%～90重量%の範囲内から選択されることが望ましい。

また、ジアリルまたはトリアリル系モノマーがアリルエステルオリゴマーを合成する際に、副生するので、これらは組成物の物性の損なわれない範囲で混入しても良い。また、樹脂組成物に粘度調節や多官能マレイミド類の溶解度を上げる目的で積極的に添加することも可能である。このようなジアリルまたはトリアリル系モノマーとしては、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、アジピン酸ジアリル、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、エンディック酸ジアリル等がある。これらの使用量が、過剰になると収縮率の増大、機械的強度の低下等を招くので好ましくない。よってこれらの使用量は樹脂組成物全体に対して45重量%以下、より好ましくは30重量%以下にとどめるべきである。

本発明の組成物に配合される多官能マレイミド

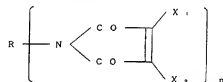
2,6-ナフタレングリコールボン酸等と結晶性の高いポリエステルを与えるジオールが特に優れた物性を与える。また、二価の飽和アルコールBとしてプロピレングリコールや1,3-ブタンジオール、ジプロピレングリコール等のグリコールは多官能マレイミド化合物との相溶性が良く、広い範囲で配合を要することができ、好ましい原料である。

Aを与えるような三価以上の多価飽和カルボン酸としては、トリメリット酸やピロメリット酸等がある。

Zを与えるような三価以上の多価飽和アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等がある。

ここでアリルエステルオリゴマーの配合量が不足した場合は、これらオリゴマーの持っている機械的強度、強靱性が損なわれ、また過剰の場合には耐熱性が出ない。これらオリゴマーの配合量は、樹脂組成物全体に対して20重量%～97重量%、

順としては、分子中に2個以上のマレイミド基を有し、次の一般式で表されるポリマレイミド化合物、および、このマレイミド化合物から誘導されるプレポリマーを包含する。



上式で表される多官能マレイミド類は、無水マレイニン酸とアミノ基を2～5個有するポリアミン類とを反応させてマレイミド酸を調整し、次いでマレイミド酸を脱水環化させる公知の方法で製造することができる。

用いるポリアミン類は芳香族アミンがその耐熱性から望ましいが、脂肪族アミンでも良い。また、そのアミン類は第一級アミンが反応性からいっても望ましい。

アミン類としては、メタまたはパラフェニレンジアミン、メタまたはパラキシリレンジアミン、1,4-または1,3-シクロヘキサジアミン、ヘ

キサヒドロキシシリレンジアミン、4,4'-ジアミノビフェニル、ビス(4-アミノフェニル)メタン、ビス(4-アミノフェニル)エーテル、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、1,4-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-クロロフェニル)メタン、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-アミノフェニル)プロパン、ビス(4-アミノフェニル)フェニルメタン等のジアミン類の他、3,4-ジアミノフェニル-4'-アミノフェニルメタン等のトリアミン類、トリアジン環を持ったメラミン類、アニリンとホルマリンを反応させて得られるポリアミン類が挙げられる。

本発明においては上述の多官能マレイミドをモノマーの形で使用する代わりに上記したアミンとのプレポリマーの形で用いることもできる。

これらの多官能マレイミドの使用量が不足する場合には耐熱性に対して効果がなく、過剰の場合

不飽和二塩基酸及びその誘導体としては、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル等のマレイン酸のジアルキルエステル類、フマル酸ジメチル、フマル酸ジイソプロピル等のフマル酸のジアルキルエステル類等がある。

飽和脂肪族または芳香族カルボン酸のビニルエステル及びその誘導体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、 α -酪酸ビニル等がある。

不飽和炭化水素としては、1-ヘキセン、1-オクテン、4-ビニルシクロヘキセン等がある。

ハロゲン化不飽和炭化水素としては塩化ビニル、臭化ビニル等がある。

また、本発明の組成物に添加できる他の反応性モノマーとしては架橋性多官能モノマーも使用できる。このようなものとしては、例えば、ジアリルカーボナート、ジエチレングリコールジアリルカーボナート、ジビニルベンゼン、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、アジピン酸ジビニル等の二官能性の架橋性モノマー、トリメ

にはジアリルモノマーを併用してもマレイミドが溶解しにくくなる上に、硬化反応が非常に遅くなるということがある。そこで全体の配合物に対して、3重量部〜60重量部、より好ましくは5重量部〜50重量部を使用することが望ましい。

また、本発明の樹脂組成物に対しては、物性、硬化性が損なわれない範囲で、他の反応性モノマーを添加することができる。このような反応性モノマーとしては、例えば、芳香族ビニル化合物、不飽和二塩基酸及びその誘導体、飽和脂肪族または芳香族カルボン酸のビニルエステル及びその誘導体、(メタ)アクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物、不飽和炭化水素、ハロゲン化不飽和炭化水素等があげられる。

芳香族ビニル化合物としては、スチレンまたは、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -クロルスチレン等の α -置換スチレン、フルオロスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、クロロメチルスチレン、メトキシスチレン等の置換スチレンがある。

チオールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等の三官能以上の架橋性モノマーがあげられる。

また、不飽和ポリエステル、ビニルエステルのような二重結合を持つポリマーも、反応性モノマーと同等に使用できる。

前記反応性モノマーの配合比は、要求される性能性にもよるが、本発明の組成物の全樹脂中20重量%以下、より好ましくは5重量%以下であることが好ましい。20重量%を超える配合は、硬化速度の不当な遅延、硬化収縮率の増加による成形品の内部歪みの増大等を招き、好ましくない。

また、本発明の組成物にはラジカル硬化剤が添加される。この硬化剤としては、熱、マイクロ波、赤外線、または紫外線によってラジカルを生成し得るものであればいずれのラジカル重合開始剤の使用も可能であり、硬化性組成物の用途、目的、成分の配合比および硬化性組成物の硬化方法等によって適宜選択することが出来る。

熱、マイクロ波、赤外線による重合に際して使

用できるラジカル重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビスイソバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物、

メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド等のケトンパーオキシド類、

イソブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、o-メチルベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、

2, 4, 4-トリメチルペンチル-2-ヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルパーオキシド等のヒドロパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、トリス(t-

ブチルパーオキシ)トリアジン等のジアルキルパーオキシド類、

1, 1-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキサノ、2, 2-ジ(t-ブチルパーオキシ)ブタン等のパーオキシケタール類、

t-ブチルパーオキシビバレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテトラレート、ジ-t-ブチルパーオキシアセレート、t-ブチルパーオキシ-3, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルパーオキシトリメチルアジペート等のアルキルパーエステル類、

ジイソプロピルパーオキシジカーボナート、ジsec-ブチルパーオキシジカーボナート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボナート等のパーカーボナート類があげられる。

紫外線による重合に際して使用できるラジカル

重合開始剤としては、例えばアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾフェノン、メチル(o-ベンゾイル)ベンゾエート、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(o-ベンゾイル)オキシム、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインオクチルエーテル、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ジアセチル等のカルボニル化合物、

メチルアントラキノン、クロロアントラキノン、クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン等のアント

ラキノンまたはチオキサントン誘導体、ジフェニルジスルフィド、ジチオカーバメート等の硫黄化合物があげられる。

ラジカル重合開始剤として実用上は、ジクミルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ベンゾイルパーオキサイド等の通常ジアリルフタレート系樹脂に使用される過酸化物がそのまま適用される。配合量はアリルエステルオリゴマーとモノマーの使用量に対して0. 1~6重量%が適当である。

本発明の組成物は、従来のジアリルフタレート系樹脂組成物の場合と同様に所望に応じて、例えば充填剤、重合促進剤、重合禁止剤、内部離型剤、カップリング剤、顔料、難燃剤、その他の添加剤を該組成物の特性を損なわない範囲で配合して用いて、成形加工性あるいは成形品の物性を改善することができる。

本発明の組成物の成形方法としては、従来のジアリルフタレート系樹脂と同様な公知の成形方法及び成形条件がそのまま適用できる。即ち、本発

明の組成物を金型に注入して硬化させる注型法、該組成物を加熱して流動状態とし、これを金型に入れて加熱硬化させる射出成形法または移送成形法、該組成物を金型中で加熱加圧して硬化させる圧縮成形法、該組成物を適当な有機溶剤に溶解し、繊維状シートに含浸させ、乾燥後、必要ならば加圧条件下に繊維状シート中で樹脂を硬化させる積層板成形法、該組成物の粉末もしくは溶液を基材に塗布し基材上で硬化させる塗装法、該組成物の溶液を印刷紙などに含浸させ、乾燥後、基板上で加熱加圧して硬化させる化粧板成形法などの成形法を例示できる。成形時の硬化のための加熱温度としては通常約50～約220℃が適当である。又、加圧条件を採用する場合の圧力としては、約5～1000 kg/cm²の如き圧力を例示することができる。

また、本発明の組成物の中には従来のジアリルフタレート系樹脂とは異なり、常温で成状のものがあり、これは液状不飽和ポリエステルと同様の方法で成形成、この樹脂の利用範囲を非常に広

建材類、家具、インテリア類、キャビネット類、厨房設備類、車輪、船舶内装材その他の分野に利用することもできる。

また、本発明の組成物をそのまま木材に含浸・硬化させれば、木材プラスチック複合体（いわゆるWPC）となり、床板、甲板、のき天、建築構造材、スポーツ用品等の分野に利用できる。さらに又、本発明の組成物をガラスクロスその他の繊維状シート構造に含浸、積層した積層板は、高温高湿時の諸特性を必要とする分野、たとえば、ターミナルプレート、モーターなどのウエッジ、絶縁カラー、スロットアーマー、コイルセパレーターなどの如き回転機関係分野、ダクトピース、バリエー、ターミナルプレート、操作棒、配電盤などのパネル類、プリント配線基板、パソコン絶縁支持体などの如き静止機関係分野に利用できる。更に温度湿度変化が激しい場合でも優れた寸法安定性と良好な機械強度を必要とする分野、たとえば、レーザードーム、ミサイルの羽根、ロケットノズル、ジェット機のエアダクトなど、又、各種

いものとしてすることが可能となった。

本発明の組成物は、耐熱性の良さを生かして、以下に示す広い分野に於て成形材料として使用できる。

例えば、コネクタ、モーターのコンミテーター、ガバナー、コイルボビン、リレー、スイッチ、電子板、イグニッション、ブレーカー、ソケット、振動抵抗体のバインダー、プリント配線基板、電子部品および素子の封止材、コイル封入その他の弱電乃至重電分野における絶縁材料等の如き電気及び電子分野；プラスチックブレーキのピストンその他の機械分野；食器類その他の日用品分野；薬品もしくはスチーム消毒を要するトレイ、容器類の如き医用材料分野に於ける成形材料として本発明の組成物は有用である。

更に本発明の組成物は、紙、不織布、ガラスクロス等の如き繊維状シートに、溶剤の存在下または不在下に含浸または塗布し、木、紙、金属その他の無機質基材に圧着硬化させるか、予め硬化させたものを、上記基材に貼着して化粧板の形で各種

化学装置の部品の如き耐薬品性を必要とする分野、アンテナ、スキー、スキーストック、釣竿等の如き耐候性、耐薬品性、機械強度を必要とする分野、その他塗料、他の樹脂類の成形用原料の材料、ホットスタンピング用樹脂、UV硬化インキ、レンズその他光学応用用途の材料、ガラス繊維、炭素繊維のバインダー、光、電子線あるいはX線を用いたリソグラフィーにおけるレジスト膜用樹脂など、広範囲の用途に供することができる。

「実施例」

以下実施例により本発明の組成物を更に詳しく説明する。

アリルエステルオリゴマーの合成例

合成例-1

窒素装置のついた1ℓ三口フラスコにジアリルテレフタレート（以下DATと略す）を600g、プロピレングリコール123-6g、ジブチル錫オキサイド0.3gを仕込んで窒素気流下で180℃に加熱し、生成してくるアリルアルコールを留去した。アリルアルコールが120g程度

留出したところで、反応系内を5.0 mmHgまで減圧にし、アリルアルコールの留出速度を速めた。理論量のアリルアルコールが留出した後、更に1時間加熱を続けた。この後減圧にし、未反応DAITモノマーを留去し、重合性オリゴマー5.06 gを得た。これを以下アリルエステルオリゴマーAと記す。

合成例-2

蒸留装置のついた1ℓ三ツ口フラスコにDAITを6.00 g、1,3-ブタンジオール10.9.8 g、ジブチル錫オキサイド0.3 gを仕込んで窒素気流下で180℃に加熱し、生成してくるアリルアルコールを留去した。アリルアルコールが1.20 g程度留出したところで、反応系内を5.0 mmHgまで減圧にし、アリルアルコールの留出速度を速めた。理論量のアリルアルコールが留出した後、更に1時間加熱を続けた。この後減圧にし、未反応DAITモノマーを留去し、重合性オリゴマー5.70 gを得た。これを以下アリルエステルオリゴマーBと記す。

ルを留去した。アリルアルコールが3.00 g程度留出したところで、反応系内を5.0 mmHgまで減圧にし、アリルアルコールの留出速度を速めた。理論量のアリルアルコールが留出した後、更に1時間加熱を続けた。この後減圧にし、未反応DAITモノマーを留去し、重合性オリゴマー1.345 gを得た。これを以下アリルエステルオリゴマーDと記す。

合成例-5

蒸留装置のついた2ℓ三ツ口フラスコにDAITを15.00 g、プロピレングリコール23.1.7 g、ペンタエリスリトール10.3.7 g、ジブチル錫オキサイド1.5 gを仕込んで窒素気流下で180℃に加熱し、生成してくるアリルアルコールを留去した。アリルアルコールが3.50 g程度留出したところで、反応系内を5.0 mmHgまで減圧にし、アリルアルコールの留出速度を速めた。理論量のアリルアルコールが留出した後、更に1時間加熱を続けた。この後減圧にし、未反応DAITモノマーを留去し、重合性オリゴマー1.330 g

合成例-3（重合性オリゴマーの製造法）

蒸留装置のついた1ℓ三ツ口フラスコにジアリルイソフタレート（以下DAIと略す）を6.00 g、プロピレングリコール9.2.7 g、ジブチル錫オキサイド0.3 gを仕込んで窒素気流下で180℃に加熱し、生成してくるアリルアルコールを留去した。アリルアルコールが1.20 g程度留出したところで、反応系内を5.0 mmHgまで減圧にし、アリルアルコールの留出速度を速めた。理論量のアリルアルコールが留出した後、更に1時間加熱を続けた。この後減圧にし、未反応DAITモノマーを留去し、重合性オリゴマー5.23 gを得た。これを以下アリルエステルオリゴマーCと記す。

合成例-4

蒸留装置のついた2ℓ三ツ口フラスコにDAITを15.00 g、1,3-ブタンジオール9.1.5 g、ペンタエリスリトール13.8.2 g、ジブチル錫オキサイド1.5 gを仕込んで窒素気流下で180℃に加熱し、生成してくるアリルアルコール

を得た。これを以下アリルエステルオリゴマーEと記す。

合成例-6

蒸留装置のついた2ℓ三ツ口フラスコにDAITを15.00 g、1,3-ブタンジオール9.1.5 g、ペンタエリスリトール13.8.2 g、ジブチル錫オキサイド3.0 gを仕込んで窒素気流下で180℃に加熱し、生成してくるアリルアルコールを留去した。アリルアルコールが3.00 g程度留出したところで、反応系内を5.0 mmHgまで減圧にし、アリルアルコールの留出速度を速めた。理論量のアリルアルコールが留出した後、更に1時間加熱を続けた。この後減圧にし、未反応DAITモノマーを留去し、重合性オリゴマー1.325 gを得た。これを以下アリルエステルオリゴマーFと記す。

これらのアリルエステルオリゴマーの分析値を表-1に示した。以下、実施例にはこれらの重合性オリゴマーを用いた。

実施例および比較例

上記アリルエステルオリゴマー A～F を表-2 に示す配合比で各成分と混合し混練した。その際、アリルエステルオリゴマーが固体のものはブラベンダープラストミルで、アリルエステルオリゴマーが液体のものは、フラスコ中で適当に加熱、攪拌しながら、混練した。得られた組成物 1～12 を 160℃ の加熱板上にのせ、糸引きしなくなるまでの時間を調べ、ゲルタイムとした。また、以上のようにして得られた各組成物を所定量とり、セロハン張りガラス板を用いて注型重合により 130℃/1hr で硬化後、160℃/5hr アフターキュアして硬化した。得られた成形品の物性を JIS K-6911 熱硬化性プラスチック一般試験方法にしたがって測定した。結果を表-2 に合わせて示す。

表-2 の熱変形温度の欄を見ると、実施例のものは耐熱性が改善され、硬化速度も速くなっていることが判る。

表-1 アリルエステルオリゴマーの分析値

	残存アリル モノマー濃度	ヨウ素価	粘 度 30℃	G P C 分子 量		
				Mn	Mw	
実施例 1	アリルエステルオリゴマー - A	12.6wt%	76.9	715000cP	1.11×10 ³	1.88×10 ³
実施例 2	アリルエステルオリゴマー - B	25.9wt%	106.3	3200cP	1.03×10 ³	1.46×10 ³
実施例 3	アリルエステルオリゴマー - C	23.8wt%	103.9	8500cP	1.09×10 ³	2.04×10 ³
実施例 4	アリルエステルオリゴマー - D	12.7wt%	82.6	半 固 体	2.51×10 ³	1.64×10 ⁴
実施例 5	アリルエステルオリゴマー - E	13.2wt%	80.0	半 固 体	2.46×10 ³	1.88×10 ⁴
実施例 6	アリルエステルオリゴマー - F	11.6wt%	76.6	半 固 体	2.56×10 ³	1.76×10 ⁴

表 - 2

		実 施 例													比 較 例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13				
反 応 材 原	オリフィン系ポリマー-A (g)	70						60	60	60	100	80						
	オリフィン系ポリマー-B (g)		70															
	オリフィン系ポリマー-C (g)			70									100					
	オリフィン系ポリマー-D (g)				70									100				
	オリフィン系ポリマー-E (g)					70												
	オリフィン系ポリマー-F (g)						70											
料	4,4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジイソシアネート (g)	30	30	30	30	30	30	30		30								
	2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジイソシアネート (g)							10										
	2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジイソシアネート (g)								10	10		20						
物 性	ガラス転移点 (°C)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2				
	ゲルタイム (秒) 160°C	22	20	23	8	9	9	32	27	25	62	63	73	21				
	引張り強さ (kg/cm ²)	78	68	73	43	39	47	98	73	58	46	38	48	35				
	曲げ強度 (kgf/mm ²)	12.1	12.9	14.6	9.7	8.5	10.8	11.8	9.6	5.7	12.2	9.2	15.6	11.3				
	曲げ弾性率 (kgf/mm ²)	353	343	367	325	336	365	373	345	385	301	298	346	286				
	衝撃強度 (kgf/cm/cm ²)	2.3	2.6	2.7	1.6	1.4	1.8	2.2	1.9	1.1	1.7	0.9	2.1	1.3				
	熱変形温度 (°C)	225	211	181	250<	250<	231	250<	250<	250<	123	134	78	246				

[発明の効果]

本発明によれば、ジアリルフタレート系樹脂の耐熱性を従来に比べて飛躍的に改善することが出来る。この発明の樹脂組成物は、成形材料、化粧板用途に限らず電子・電気材料、塗料等の高硬化性、接着性を要求される分野に使用でき、その産業上の利用価値は甚だ大きい。

出 願 人 昭 和 電 工 株 式 有 限 公 司